

FIRE RESISTANT POLYCARBONATE COMPOSITION

Patent number: JP54157156
Publication date: 1979-12-11
Inventor: UIRIAMU EDOWAADO HOON JIYUNIAA
Applicant: BORG WARNER
Classification:
- **International:** C08K5/02; C08K5/51; C08L69/00; C08L55/02
- **European:** C08K5/527; C08L69/00
Application number: JP19790067389 19790530
Priority number(s): US19780910258 19780530

Also published as:

 US4178281 (A1)
 GB2023622 (A)
 FR2427360 (A1)
 DE2921325 (A1)

Report a data error here

Abstract not available for JP54157156

Abstract of corresponding document: **US4178281**

Flame-retardant polycarbonate compositions containing a pentaerythritol diphosphonate or diphosphate.
A halogenated organic compound having at least about 30% halogen may also be present.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

JP54157156

Publication Title:

Flame-retardant polycarbonate compositions

Abstract:

Flame-retardant polycarbonate compositions containing a pentaerythritol diphosphonate or diphosphate. A halogenated organic compound having at least about 30% halogen may also be present.

Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>

②公開特許公報(A)

昭54—157156

⑤Int. Cl.²

C 08 L 69/00

C 08 K 5/02

C 08 K 5/51 //

C 08 L 55/02

識別記号

CAE

CAE

⑤日本分類

25(i) D 34

25(1) A 261.4

25(1) A 262.1

25(1) C 318.4

庁内整理番号

7195—4 J

7016—4 J

6911—4 J

③公開 昭和54年(1979)12月11日

発明の数 2

審査請求 未請求

(全 7 頁)

④難燃性ポリカーボネート組成物

4ビンセント・ルート・ナンバー
1

①特 願 昭54—67389

②出 願 昭54(1979)5月30日

優先権主張 ②1978年5月30日③米国(US)

③910258

⑦発 明 者 ウィリアム・エドワード・ホー
ン・ジュニア

アメリカ合衆国オハイオ州4578

⑦出 願 人 ボーグ・ワーナー・コーポレー
ション

アメリカ合衆国イリノイ州6060

4シカゴ市サウス・ミシガン・

アベニュー200

⑦代 理 人 弁理士 湯浅恭三 外2名

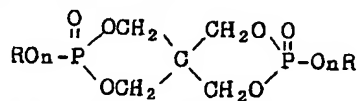
明 細 書

1. [発明の名称]

難燃性ポリカーボネート組成物

2. [特許請求の範囲]

1. 少比率で、構造式



式中Rは1～8炭素原子のアルキルまたは6～
20炭素原子のアリールであり、そしてnは0
または1である、

を有する少なくとも1種のリン化合物を含有する
芳香族ポリカーボネート組成物。

2. nは0である特許請求の範囲第1項記載の芳
香族ポリカーボネート組成物。

3. nは1である特許請求の範囲第1項記載の芳
香族ポリカーボネート組成物。

4. Rはメチルである特許請求の範囲第1項記載
の芳香族ポリカーボネート組成物。

5. Rはフェニルである特許請求の範囲第1項記
載の芳香族ポリカーボネート組成物。

(1)

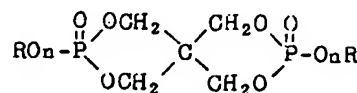
6. 芳香族ポリカーボネートは2価のフェノール
とカーボネート前駆物質との芳香族ポリカーボ
ネートである特許請求の範囲第1項記載の芳香族ポ
リカーボネート組成物。

7. 芳香族ポリカーボネートはアルキリデンジフ
エノールの炭酸ポリエステルである特許請求の範
囲第1項記載の芳香族ポリカーボネート。

8. 芳香族ポリカーボネートは多価フェノールの
混合物のポリエステルである特許請求の範囲第1
項記載の芳香族ポリカーボネート組成物。

9. 2価以上のこのようなリン化合物が存在する
特許請求の範囲第1項記載の芳香族ポリカーボ
ネート組成物。

10. 少比率で、(a)構造式



式中Rは1～8炭素原子のアルキルまたは6～
20炭素原子のアリールであり、そしてnは0
または1である、

のリン化合物および(b)少なくとも約30%のハロ

(2)

ゲンを含むハロゲン化有機化合物のおのの、含有する芳香族ポリカーボネート。

11. ハロゲン化有機化合物は少なくとも約50%のハロゲンを含有する特許請求の範囲第10項記載の芳香族ポリカーボネート組成物。

12. ハロゲン化有機化合物は塩素および/または臭素化合物である特許請求の範囲第10項記載の芳香族ポリカーボネート組成物。

13. Rはメチルまたはフェニルである特許請求の範囲第10項記載の芳香族ポリカーボネート組成物。

3. [発明の詳細な説明]

本発明は示すように難燃性組成物に関する。さらに詳しくは、本発明は、ある種のホスホネートまたはホスフェートの化合物の存在のため、難燃性の程度が増加した重合体組成物に関する。

重合体はその耐燃性が広く変化する。ポリオレフィン、ポリステレン、ポリアルキルアクリレートおよびポリアルキルメタクリレートなどのようなあるものは易燃性である。他方において、ポ

(3)

リカーボネートは、重合体の有利な性質をできるだけ多く保存するために、この最少量より多くない、難燃化合物を加えることである。しばしば、これらの要件を満足に充足する難燃剤を選ぶことは不可能である。

ポリカーボネートはその分子構造中にハロゲンを入れることによつて難燃性とすることができる。通常、ポリカーボネートは多価フェノールを適当なカーボネート前駆物質と重合することによつて製造できるが、ポリプロモ置換多価フェノールを多価フェノールの一部分の代わりに使用して、難燃性を有する生成物を得ることができる。(参照、米国特許3,334,154。)他方において、特別の難燃剤を使用して、難燃性をポリカーボネートに付与できる。これらは、ほとんどの場合、ハロゲン含有添加剤であるが、広い範囲のハロゲン不含化合物がこの目的で示唆されてきている。(参照、米国特許3,751,411;ドイツ国公開明細書25 56 739;米国特許3,382,207;3,786,114;および3,809,676。)

(5)

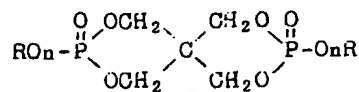
リテトラフルオロエチレン、ポリ塩化ビニリデンおよびポリ塩化ビニルはむしろ高い耐燃性を有する。ある種の用途において、重合体が高度の難燃性をもち、その結果種々の建築規定を満足すること、あるいはおもちゃの製造、自動車の用途などに付与される安全規準を満足することは高度に望ましい。

それらのいつそう燃焼性の重合体を処理して耐燃性を増加することはよく知られている。このような処理は一般に重合体組成物に實質的比率の三酸化アンチモン、ハロゲン化パラフィン、ハロゲン化炭化水素および低分子量のリン酸エステルを混入することを含んだ。しかし、通常、これらおよび他の添加剤の有効使用は、重合体の望ましい性質に悪影響を及ぼすほど高い濃度でそれらの存在を必要とする。こうして、かたさ、透明性、強さ、弾性などのような望ましい性質は、大量の難燃剤の存在によつて有意に減少する。

配合者の目標は、難燃性重合体組成物の製造において、望む程度の難燃性を与えるのにはちよう

(4)

本発明は、少比率で、構造式



式中Rは1~8炭素原子のアルキルまたは6~20炭素原子のアリールであり、そしてnは0または1である。

を有するリン化合物を含有する芳香族ポリカーボネートである。

芳香族ポリカーボネートは多価フェノールとカーボネートの前駆物質とのポリエステルである。好ましくは、多価フェノールは2価のフェノールであり、なおさらに好ましくは、それはビスフェノールA、すなわち、4,4'-イソプロピリデンジフェノールである。考えられる他の多価フェノールの例は、次のとおりである：2,4'-イソプロピリデンジフェノール、2,2'-イソプロピリデンジフェノール、2-(3,4-ジヒドロキシフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ヒドロキノン、レゾルシノール、フロログルシノール、カテコール、4,4'-メチリデンジ

(6)

フェノールなど。一般に、多価フェノールは20より少ない炭素原子を含有する。

ここにおける芳香族ポリカーボネートは2価フェノールの混合物から製造でき、ここで2価フェノールの1種1または2以上の臭素置換基を含有する。たとえば、ポリ臭素化ビスフェノールAとビスフェノールAとの混合物は、適当なポリカーボネートの製造のための出発物質として役立つ。

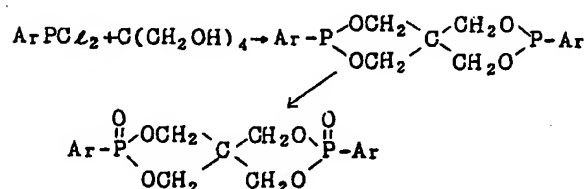
上のリン化合物はホスホネートまたはホスフェートであることがわかるであろう。

これらのリン化合物のアルキル基は低級アルキル基、すなわち、1～8炭素原子のアルキル基である。メチル基は好ましい。エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチルおよびオクチル基も満足すべきものである。通常、アルキル基は等しいが、アルキル基が同一でないジアルキルジホスホネートまたはジアルキルジホスフェートも考えられる。上の式中のRがアリールである場合、このアリール基は、同様であるか、異なつていてもよく、フェニル、トリル、キセニル、

(7)

ナトリウム、ヨウ化カリウム、臭化カリウム、ヨウ化マグネシウム、臭化マグネシウム、臭化カルシウム、ヨウ化カルシウム、臭化バリウム、ヨウ化バリウム、臭化ストロンチウムおよびヨウ化ストロンチウム。ハロゲン化アルキルを触媒として使用するとき、ジアルキルペンタエリスリトールジホスファイトのアルキル基と同一のアルキル基をもつものを使用することが好ましい。

ジアリールペンタエリスリトールジホスファイトは対応するアリールジクロロホスフィンからペンタエリスリトールとの反応および引続く酸化によつて製造できる：



ジアルキルペンタエリスリトールジホスファイトは簡単なトリアルキルホスファイトよりも転位を受けにくいので、比較的の高い温度を必要とす

(9)

ナフチル、p-オクチルフェニル、2,4-ジアミルフェニルなどであることができる。ほとんどの場合、それはフェニルであろう。同一分子中の2つのR基は、芳香族であるとき、同一であるか、異なることができる。

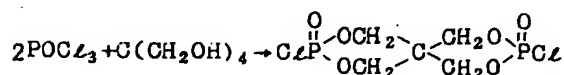
リン難燃剤はホスホネートとホスフェートとの混合物、または異なるホスホネートの混合物、または異なるホスフェートの混合物であることができる。

米国特許第3,141,032号においてFriedmanが教示しているように、ジアルキルペンタエリスリトールジホスホネートは対応するホスファイト、すなわち、ジアルペンタエリスリトールジホスファイトのArbuzv転位によつて製造できる。このArbuzv転位はジホスファイトをハロゲン化アルキル触媒あるいはアルカリ金属またはアルカリ土類金属の臭化物またはヨウ化物触媒の存在で加熱することによつて実施する。典型的なハロゲン化金属の触媒の例は、次のとおりである：臭化リチウム、ヨウ化リチウム、臭化ナトリウム、ヨウ化

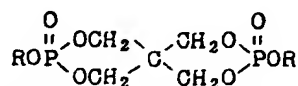
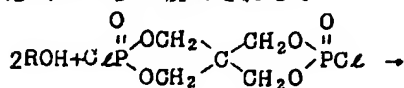
(8)

る。一般に、約130℃～約225℃の範囲内の温度は適当である。低い分子量の、比較的揮発性のジホスファイトを使用するとき、反応を密閉容器中で、すなわち、大気圧より高い圧力で実施して、このような高い温度を維持することが必要であろう。

ペンタエリスリトールジホスフェートは、次の反応式に従い、ペンタエリスリトールとオキシ塩化リンとを反応させ：



次いで、望むリン添加剤に応じて、上の中間生成物とアルコールまたはフェノールとを反応させることによつて、製造できる。この反応は、次の反応式によつて説明される：



式中Rはアルキルまたはアリールである。

(10)

芳香族ポリカーボネートとABS樹脂とのアロイは多くの用途において有用である。それは強い剛性と高い耐熱性を示す。剛性、強さ、耐熱性および加工性のすぐれたバランスを比較的低い価格で達成できる。それらは熱成形シートの製造および-60°F(-51°C)程度に低い温度における延性を要する射出成形の用途に有用である。

これらのアロイは、ポリカーボネート自体で似て、難燃性が望ましいか、絶対必要でさえある、環境における用途をしばしば見いだす。本発明におけるホスホネート添加剤はこの性質をこれらのアロイに与えることにおいても、有効である。しかしながら、これらの場合のほとんどにおいて、これらのホスホネートを、ハロゲン含量が少なくとも約30%であるハロゲン化有機化合物と組み合わせ使用することが望ましい。

ここで考えられるポリカーボネート-ABS樹脂のアロインは75%までのABS樹脂を有するものを包含する。例は、次のとおりである：95：5、80：20、75：25、60：40、50：50、

01

モルのポリ不飽和化合物との付加物；およびポリハロゲン化エーテル。他の適当なハロゲン化有機化合物の例は、次のとおりである：重合体材料、たとえば、ポリ(塩化ビニル)、ポリ(塩化ビニリデン)、塩化ビニルと塩化ビニリデンとの共重合体など。ほかの例は、次の特許に開示されている：米国特許3,915,930(Dostsonら)；米国特許3,922,316(Vorsnel)；米国特許3,915,932(Wolbordら)；米国特許3,899,463(Newcombe)；米国特許3,894,988(Andersonら)；米国特許3,894,987(Anderson)；米国特許3,892,710(Andersonら)；米国特許3,891,599(Marciniakら)；米国特許3,878,165(Anderson)；米国特許3,876,612(Andersonら)；米国特許3,830,779(Anderson)；米国特許3,810,867(Anderson)；米国特許3,810,666(Anderson)；米国特許3,786,023(Dostsonら)；米国特許3,761,443(Newcombe)；米国特許3,714,274(Rosenberg)；米国特許3,687,983(Daverら)；

03

40：60および25：75の比のポリカーボネート：ABS樹脂。

ハロゲン化有機化合物は、示したように、少なくとも、約30%のハロゲンを含有する、任意のこのような化合物またはこのような化合物の混合物であることができる。ほとんどの場合において、ハロゲン含量は少なくとも約45%である。ハロゲンはハロゲンのいずれであつてもよく、すなわち、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素であつてもよいが、一般に、それは塩素または臭素である。塩素と臭素との両方を含有するハロゲン化有機化合物は有用である。ハロゲンは芳香族ハロゲン、すなわち、ハロゲン原子が芳香族環へ直接に結合しているか、あるいは脂肪族ハロゲンであることができる。

適当なハロゲン化有機化合物の例示は、次のとおりである：ポリハロシクロペンタジエンおよびポリ不飽和化合物の臭素化付加物、とくに米国特許3,794,614(Vorsnel)に開示されているもの；2モルのポリハロシクロペンタジエンと1

02

米国特許3,392,136(Hlvdersinnら)；英国特許1,090,814；ドイツ国特許2,328,535；ドイツ国特許2,328,520；ドイツ国特許2,328,517；およびカナダ国特許919,856。

前記の難燃性化合物は、ここにおける芳香族ポリカーボネート組成物に望む程度の難燃性を与えるのに十分な量で加える。望む難燃性重合体を得るための要求量は、特定の重合体、重合体の最終形態における形状および望む難燃性の程度に依存して多少変化する。ここにおける組成物は難燃化量の添加剤を含有する。“難燃化量”とは、重合体中に存在するとき重合体の燃焼傾向を測定可能な程度に減少する量を意味する。重合体は約50%までのこのような添加剤を含有できる。好ましい組成物において、添加剤は組成物の約1～約30%を構成するであろう。ほとんどの場合、比較的安いコストおよび有効性のため、組成物は約2～約25%の添加剤を含有するであろう。

ここにおけるポリカーボネート組成物中に使用すべきペンタエリスリトールジホスホネートまた

04

はジホスフェートは約1%~約20%の範囲である。この最小量より少ないと満足な難燃性を付与するために効果がなく、最大値より多いことは不必要である。ハロゲン化有機化合物の使用が、たとえば、ポリカーボネートとABS樹脂とのアロイの場合におけるように、指示されるとき、30%までを使用できる。一般に、20%より多いハロゲン化有機化合物を、ホスホネートまたはホスフェートと組み合わせて使用することは、満足な難燃を達成するために、不必要である。

本発明の難燃性組成物の製造は、それらを電気加熱したブラベンダーヘッド中で約10分間200℃および60 rpmにおいて混合することによって達成できる。他の配合法をもちろん使用できる。表中に示したデータのための試験試料は、圧縮成形したスラブから作った。

プラスチック材料の難燃性はアンダーライタース・ラボラトリーズ(Underwriters Laboratories)試験UL-94によって決定できる。試験試料は5インチ×0.5インチ×0.125

09

炎の適用について50秒を超える火炎燃焼時間を材料がもたない；(3) 保持クランプまで火炎燃焼または無炎燃焼で試料は燃焼しない；(4) 試料の下乾燥綿を着火する火炎粒子を試料はしたり落さない；および(5) 第2回の火炎除去後30秒より長い時間試料は無炎燃焼しない。

次に最も高い等級は「V-1」である。それは、次のことを示す：(1) 試験火炎の適用後30秒より長い時間試料は火炎燃焼する；(2) 5個の試料の各組について10回の火炎の適用について250秒を超える火炎燃焼時間を材料はもたない；(3) 保持クランプまで火炎燃焼または無炎燃焼で試料は燃焼しない；(4) 試料の下乾燥した外科用綿を着火する火炎燃焼粒子を試料はしたり落さない；および(5) 火炎の第2回の除去後60秒より長い時間試料は無炎燃焼しない。

「V-2」の等級は次の組成物を与える：(1) 試験火炎の各適用後30秒より長い時間火炎燃焼で試料は燃焼しない；(2) 5個の試料の各組について10回の火炎の適用について250秒を超える

07

インチ(12.7cm×12.7cm×0.32cm)であり、これをブンゼンバーナーからの炎の上の測定高さに垂直につるす。10秒後、炎を除き、試験試料の燃焼時間を記録する。直ちに、炎を再び試料の下に置き、10秒後炎を再び除き、そして火炎燃焼および無炎燃焼の時間を記録する。5個の試験試料をこのようにして試験し、そしてすべての5回の試験の結果を考慮して、プラスチック材料の等級を決定する。

次のことを記録する：(1) 第1回の炎の適用後の火炎燃焼時間；(2) 第2回の炎の適用後の火炎燃焼時間；(3) 第2回の炎の適用後の火炎燃焼プラス無炎燃焼の時間；(4) 試料がつり下げた点まで燃焼するかどうか；および(5) 試験試料の下12インチ(30.48cm)のところに配置した綿スワッチを着火する、火炎燃焼粒子がしたり落ちるかどう。材料へ与える最高の等級は「V-0」である。それは、次のようなことを示す：(1) 試験火炎の各適用後10秒より多く火炎燃焼で試験が燃焼しない；(2) 5つの試料の各組に10回の

08

合計の火炎燃焼時間を試料はもたない；(3) 保持クランプまで火炎燃焼または無炎燃焼で試料は燃焼しない；(4) ある試料はわずかに短時間燃える火炎燃焼粒子をしたり落とし、粒子のあるものは試料の下乾燥綿を着火する；および(5) 火炎の第2回目の除去後試料は無炎燃焼しない。

この試験における材料に与えた最低の等級は「NSE」(自消性でない)である。それは、材料がUL-94 垂直試験のための規準の1または2以上を満足しなかったことを示す。

プラスチック材料の燃焼性についての他の試験は、燃焼をちようど支持する酸素の最小濃度を測定するものである。試験はASTM 試験D 2863-70である。それはガラスカラム中で実施し、この中で酸素濃度は、試験試料の燃焼をちようど3分間支持する濃度が見いだされるまで、あるいは50mmの試料が燃焼してしまいうまで、変化させる。試験試料は70~150mm長さ、×6.5mm幅×3.0mm厚さである。この酸素濃度は酸素指数(OI)と呼ぶ。高い酸素指数は高度に難燃性であること

08

を示す。

耐炎性における本発明の組成物の有効性を表 I 中でデータで示し、ここでこのような有効性はジメチルペンタエリスリトールジホスホネート (DMPD) の変化する比率の関数として示す (ビスフェノール A とホスゲンとの反応によつて製造された、ポリカーボネートにおいて)。

表 I

	ポリカーボネート	DMPD ¹	UL-94試験	ABT ²	OI
1.	100	0	NSE	-	27.5
2.	99	1	V-2	12.5	28.5
3.	98	2	V-2	7.0	30.0
4.	97	3	V-2	9.0	30.5
5.	96	4	V-0	4.8	31.5
6.	95	5	V-1	5.7	28.5
7.	94	6	V-0	2.9	29.5
8.	90	10	V-0	<1.0	33.0
9.	80	20	V-0	<1.0	33.0

¹DMPD はジメチルペンタエリスリトールジホスホネートである。

²ABT は平均の燃焼時間 (秒) である。

09

表 II

	ポリカーボネート	DMPDP ⁴	UL-94試験	ABT	OI
1.	100	0	NSE	-	27.5
2.	97	3	V-2	2.8	32.0
3.	96	4	V-2	<1	32.0
4.	95	5	V-2	<1	32.0
5.	93	7	V-2	<1	32.0

⁴DMPDP はジメチルペンタエリスリトールジホスフェートである。

本発明のホスフェート添加剤の有効性は、表 II 中のデータによつて示される。

表 IV のデータはポリカーボネートと ABS 樹脂とのアロイの難燃性を示し、ここでアロイは少量のジメチルペンタエリスリトールジホスホネートまたはジフェニルペンタエリスリトールジホスホネートを含有する。

上から、明らかなように、本発明の 4 部程度で少量のリン化合物は高度の難燃性をポリカーボネートに付与するのに十分である。その上、1 部でさえ有意の難燃性を付与するのに十分である。

表 III

	ポリカーボネート	DPPD ³	UL-94試験	ABT	OI
1.	100	0	NSE	-	27.5
2.	97	3	V-2	4.0	33.0
3.	95	5	V-2	3.7	35.5
4.	94	6	V-2	7.8	32.0
5.	92.5	7.5	V-2	2.8	33.0
6.	90	10	V-2	1.2	34.0

³DPPD はジフェニルペンタエリスリトールジホスホネートである。

表 II のデータが示すように、ジフェニルペンタエリスリトールジホスホネートは同様に有効である。V-2 の等級にかかわらず、平均の燃焼時間はすべて低い。V-2 の等級は試験試料の下綿スワッチを着火する火炎燃焼粒子がしたたり落ちた結果である。

00

表 IV

	ポリカーボネート	ABS 樹脂	DMPD	DPPD	UL-94試験	OI
1.	50	50	-	-	NSE	20.0
2.	45	45	10	-	NSE	25.5
3. ⁵	42.5	42.5	15	-	V-2	27
4. ⁵	41.25	41.25	17.5	-	V-2	27.5
5. ⁵	40	40	20	-	V-1	27.5
6.	40	40	20	-	V-0	26.5
7.	40	40	-	20	V-2	24

⁵ 1% のポリエチレンを含有する。

本発明のリン化合物とハロゲン化有機化合物との組み合わせの有効性を表 V に示し、ここでポリカーボネート組成物は芳香族ポリカーボネートと ABS 樹脂とのアロイである。

00

00

表 V

	ポリカーボネート	ABS樹脂 ⁶	DMPD	HOC ₁ ⁷	HOC ₂ ⁸	ABT	UL-94 試験	OI
1.	45	45	7.5	-	2.5	7.0	V-2	25.5
2.	45	45	6.7	-	3.3	5.2	V-2	25.5
3.	45	45	5.0	-	5.0	12.3	V-2	25.5
4.	42.5	42.5	11.25	-	3.75	5.9	V-2	27.0
5.	42.5	42.5	10.0	-	5.0	5.8	V-2	27.5
6.	42.5	42.5	7.5	-	7.5	4.0	V-0	27.0
7.	42.5	42.5	5.0	-	10.0	3.2	V-0	28.0
8.	42.5	42.5	3.75	-	11.25	1.5	V-0	27.5
9.	42.5	42.5	11.25	3.75	-	-	V-2	27.0
10.	42.5	42.5	10.0	5.0	-	-	V-2	27.0

⁶ABS はポリブタジエンの存在でスチレンとアクリロニトリルとを共重合して製造する。

⁷HOC₁ は 1,2-ビス(2',4',6'-トリプロモフェノキシ)エタンである。

⁸HOC₂ はデカポリジフェニルエーテルである。

023

本発明におけるリン化合物添加剤の熱安定性を、それらが分解しはじめる高い温度で示し、結果を表 VII に記載する。

表 VII

添 加 剤	分解の開始
1. ジメチルペンタエリスリトールジホスホネート	352℃
2. ジフェニルペンタエリスリトールジホスホネート	385℃
3. ジフェニルペンタエリスリトールジホスフエート	395℃

表 VII

添 加 剤	温 度
1. ジメチルペンタエリスリトールジホスホネート	298℃
2. ジフェニルペンタエリスリトールジホスホネート	378℃
3. ジフェニルペンタエリスリトールジホスフエート	383℃

ここにおけるすべての部および百分率は、とくに明示しないかぎり、重量による。

表 VII はこれらの添加剤の相対不揮発性を示す。これはポリカーボネートが加工される温度がひじょうに高い温度、すなわち、一般に、255℃より高い温度のために、重要な性質である。データは試験試料の10%が消失してしまったときの温度を示す。

特許出願人 ポーグ・ワーナー・コーポレーション

代理人 弁理士 湯 棧 恭 三
(外2名)